

ПИРАЗОЛ-КАРБОНОВЫЕ КИСЛОТЫ С ЧЕТЫРЬМЯ КАРБОКСИЛЬНЫМИ ГРУППАМИ, ПОЛУЧЕННЫЕ РАЗЛИЧНЫМИ СПОСОБАМИ

Н.П. Бурлуцкий

Научный руководитель – д.х.н., в.н.с. А.С. Потапов

*Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, Россия, Томск, пр. Ленина, 30, pr-bur@mail.ru*

Науке давно известно свойство азолов выступать в качестве лигандов по отношению к различным ионам металлов. На этом свойстве основано получение различных классов веществ, содержащих в своём составе два и более азольных колец. В частности, производные пиразола могут выступать в качестве эффективных хелатирующих агентов.

Вещества, имеющие в своём составе карбоксильную группу, могут превращаться в другие важные классы – амиды, сложные эфиры, галогенангидриды и другие. Ещё одно важное свойство карбоновых кислот – возможность образовывать металл-органические координационные полимеры.

В данной работе раскрыто три различных способа получения пиразол-карбоновых кислот с четырьмя карбоксильными группами в своём составе – как уже известных и описанных в научной литературе, так и новых.

Один из возможных способов получения данных кислот заключается в окислении водным раствором перманганата калия боковых метильных заместителей в бис(3,5-диметилпиразол-1-ил)алканах [1]. Однако, таким способом возможно получить только один представитель данного ряда с выходом около 50% – бис(пиразол-1-ил)метан-3,3',5,5'-тетракарбоновая кислота. Попытка получить другие кислоты из бис(3,5-диметилпиразол-1-ил)алканов с длинными линкерами приводит к собственно разрыву линкера и его окислению как бокового заместителя в ароматическом кольце.

Трудность данного способа заключается в невозможности экспресс-анализа методом ГХ-МС, а также необходимости использования большого избытка перманганата калия и значительная длительность синтеза – около 18 часов.

Другой способ предполагает получение этилового эфира из пиразол-3,5-дикарбоновой кислоты в качестве исходного вещества для получения кислот данного ряда.

В данном случае этиловый эфир пиразол-3,5-дикарбоновой кислоты подвергается реакции двойного алкилирования дибромметаном в суперосновной среде гидроксид калия – диметилсульфоксид.

Кроме дибромметана, можно использовать и другие дибромалканы, что позволяет значительно расширить ряд получаемых веществ. Получаемые в ходе реакции двойного алкилирования этиловые эфиры экстрагируются из реакционной массы и могут быть использованы как самостоятельные вещества, поскольку этиловые эфиры пиразолкарбоновых кислот являются важными продуктами, находящими применение в медицинской химии.

Контролировать ход протекания реакции можно как по методу тонкослойной хроматографии, так и газовой хроматографии – масс-спектропии. Выделенный эфир очищают перекристаллизацией для дальнейшего использования.

Полученный этиловый эфир гидролизует в горячем растворе гидроксида калия с получением калийной соли. Далее раствор подкисляется, и получаемая карбоновая кислота выпадает в осадок. Реакцию контролируют зрительно по мере растворения этилового эфира – в остывшем растворе не должно быть осадка.

Для подтверждения состава данных тетракарбоновых кислот используется метод элементного анализа. Поскольку данные вещества проявляют очень низкую растворимость в различных растворителях, методом ЯМР можно исследовать только их производные – этиловые эфиры или соли.

Ещё один способ получения тех же кислот дублирует предыдущий, однако с пропуском стадии выделения этилового эфира – реакционная масса разбавляется водой и добавляется гидроксид калия. Таким образом можно несколько сократить время получения карбоновых кислот, если не требуется выделять эфир.

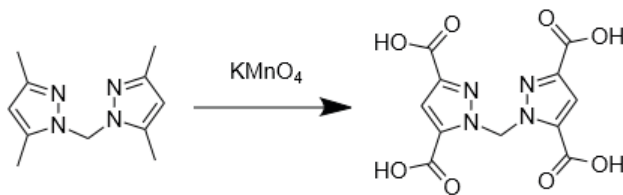


Схема 1.

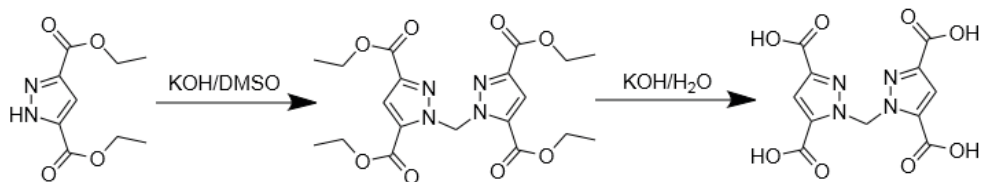


Схема 2.

Список литературы

1. Потапов А.С., Зуйкова С.А., Хлебников А.И., Огородников В.Д. // Известия ВУЗов. Химия и химическая технология, 2007. – Т. 50. – №11. – С. 19–22.

ДОНОРНО-АКЦЕПТОРНЫЕ КОМПЛЕКСЫ АЛКИЛТРИФТОРБОРАТОВ И АЗОГЕТЕРОЦИКЛОВ КАК ПРЕКУРСОРЫ РАДИКАЛОВ

Ю.А. Власенко, Н.С. Антонкин, А.А. Иванов
Научный руководитель – к.х.н., доцент П.С. Постников

Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, Россия, г.Томск, пр. Ленина, 30, vuuu_16@mail.ru

Донорно-акцепторные комплексы элементоорганических соединений являются одним из широко изученных классов соединений. Несмотря на это, их фотохимические превращения являются новым трендом в синтетической органической химии [1]. Столь высокий интерес обусловлен перспективой перехода от известных фотохимических методов синтеза, подразумевающих использование дорогостоящих катализаторов на основе переходных металлов [2] к более экологически и экономически выгодным реагентам.

Одним из широко используемых и удобных методов образования новых С–С связей является реакция Миниши – присоединение углерод-центрированных радикалов к гетероаренам с последующей формальной потерей атома водорода – позволяющая напрямую функционализировать гетероциклы, избегая необходимости конструирования желаемых гетероциклических систем *de novo* [3]. Последние несколько лет были раз-

работаны синтетические методы генерирования радикалов из альдегидов [4], оксокарбоновых кислот [5], ароматических солей диазония [6] для функционализации гетероциклов без использования фотокатализаторов.

Производные бора повсеместно используются в качестве прекурсоров радикалов, однако все известные методы требуют наличия инициаторов реакции: катализаторов на основе марганца и серебра [7–9] или же фотокатализаторов [10–12].

Мы обнаружили, что комплексы хинолина с алкилтрифторборатами под действием света с длиной волны 365 нм способны образовывать соответствующие продукты реакции Миниши в отсутствие переходных металлов и фотокатализаторов. Нами проведены механистические исследования образования донорно-акцепторного комплекса между алкилтрифторборатами и хинолином, показана возможность генерации радикалов из алифатических трифторборатов под